Münster.1932.№ 24 Phil. Diss.

Chemie

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf anorganische Stoffe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster in Westfalen

vorgelegt von

FRITZ SCHLOTTMANN
aus Hamm (Westf.)

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1929
Dekan: Herr Prof. Dr. Münscher
Referent: Herr Prof. Dr. H. Danneel
Korreferent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck

Chemie

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf anorganische Stoffe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster in Westfalen

vorgelegt von

FRITZ SCHLOTTMANN
aus Hamm (Westf.)

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1929
Dekan: Herr Prof. Dr. Münscher
Referent: Herr Prof. Dr. H. Danneel
Korreferent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck

1932
Emil Griebsch, Buchdruckerei und Verlag „Westfälischer Anzeiger" G.m.b.H.
Hamm (Westf.)

Meinen Eltern
in Dankbarkeit

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf anorganische Stoffe ist selten untersucht worden, wenigstens sind die Literaturangaben darüber spärlich. Es lag für Oxyde die Annahme nahe, daß sie, wenn sie überhaupt angegriffen werden, ihren Sauerstoff an das Schwefeldioxyd des Sulfurylchlorids abgeben, weil gleichzeitig das Metallatom chloriert wird, d. h. daß Oxyd und Sulfurylchlorid sich zu stöchiometrisch gleichen Mengen von Sulfat und Chlorid vereinigen:

$$2\,Me_2O + SO_2Cl_2 = Me_2SO_4 + 2\,MeCl$$

An anderer Stelle (s. Dissertation Hesse, Münster 1931) ist gezeigt worden, daß diese Formulierung durchaus nicht für alle Metalloxyde zutrifft, daß vielmehr je nach der Natur des beteiligten Metalles und je nach der Temperatur bald hauptsächlich Chlorid unter Freiwerden von Schwefeldioxyd, bald Sulfat unter Freiwerden von Chlor entstehen, daß gleichzeitige Bildung von Oxychloriden, vielleicht auch Sulfochloriden das Bild verändern können, daß ferner kleine Mengen von Verunreinigungen, besonders Wasser, großen Einfluß haben und schließlich auch die Art der Einwirkung, ob sie unter Druck der Reaktionsprodukte geschieht, d. h. ob sie in geschlossenen oder offenen Gefäßen stattfindet.

Sehr viel einfacher liegt die Sache bei der Einwirkung des Sulfurylchlorides auf Sulfide, da hier der Sauerstoff zur Oxydation des SO_2 zu SO_3 fehlt; es könnten höchsten Polythiosulfate entstehen. Die ersten Versuche zeigten denn auch sofort, daß Chloride entstehen, daß SO_2 als solches frei wird und desgleichen der Schwefel. Darauf weist auch der Befund von A. Besson[1]) hin, daß nämlich Schwefelwasserstoff mit Sulfurylchlorid Salzsäure, Schwefeldioxyd und Schwefel ergibt, bei höheren Temperaturen auch

[1]) C. r. **122**, 467 (1896)

Schwefelchloride. Aehnlich liegt die Sache bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Selenide, Telluride, Arsenide, Phosphide. Ueber die Einwirkung auf die Metalloide selbst berichtet die Literatur folgendes:

Nach K. Heumann und P. Köchlin[1]) tritt mit gelbem Phosphor selbst beim Erwärmen nur schwache Reaktion ein; auf roten Phosphor wirkt Sulfurylchlorid schon in der Kälte außerordentlich lebhaft ein unter Bildung von Schwefeldioxyd und Phosphortrichlorid. Arsen und Antimon werden gleichfalls bei Zimmertemperatur langsam und teilweise chloriert. Schwefel wird nach Ruff[2]) weder beim Kochen noch beim Erhitzen mit Sulfurylchlorid auf 130° im geschlossenen Rohr irgendwie verändert; erst oberhalb 200° entstehen neben Schwefeldioxyd Chloride des Schwefels. Ist dagegen Aluminiumchlorid als Katalysator zugegen, so erfolgt die Chlorierung des Schwefels schon bei Zimmertemperatur. Nach Ruff[3]) sollen die Sulfide von Metallen durch Sulfurylchlorid unter Abscheidung von amorphen Schwefel in Chloride überführt werden, wenn letztere in ihm löslich sind, wie z. B. die des Zinns und Antimons; eine Chlorierung des Sulfides soll dagegen nicht erfolgen, wenn dessen Chlorid in Sulfurylchlorid unlöslich ist. Als Beispiel führt Ruff Quecksilbersulfid an.

Vielleicht ist die Zahl der Fälle, bei denen ein Angriff beobachtet wurde, so gering, weil die Bedingungen, unter denen die Einwirkung erfolgte, zu wenig variiert wurden. Wenn dies aber geschieht, dann kann man die Liste der angreifbaren Stoffe sehr erweitern, selbst dann, wenn man den starken von Ruff verwendeten Katalysator Aluminiumchlorid nicht benutzt.

Zum Aufschließen anorganischer Stoffe durch Sulfurylchlorid bedienten wir uns drei verschiedener Methoden; dadurch gelang es, nicht nur Sulfide, sondern auch Selenide, Telluride, Arsenide, Antimonide, Phosphide sowie sulfidische Erze aufzuschließen. In den beiden ersten Verfahren wird das Sulfurylchlorid in langsamem Strom, entweder allein oder mit indifferenten Gasen verdünnt, bei Zimmertemperatur oder Temperaturen von 50—450° über die

[1]) Ber. **15**, 1736 (1832)
[2]) Ber. **34**, 1749 (1901)
[3]) Ber. **34**, 1749 (1901)

aufzuschließenden Substanzen geleitet. Bei der dritten Methode wird der zu zersetzende Stoff mit Sulfurylchlorid im Einschmelzrohr, also unter Druck, erhitzt.

I.

Die verwendeten Analysenmethoden.

Um Wiederholungen zu vermeiden, stellen wir die bei den Untersuchungen benutzten Analysenmethoden voran, speziell solche, die sich von den in der Literatur angegebenen Methoden unterscheiden.

1. Chlor: Fällung in salpetersaurer Lösung als Silberchlorid.

2. Schwefel bezw. Schwefelsäure: Fällung in salzsaurer Lösung durch Bariumchlorid als Bariumsulfat.

3. Schwefelchloride: Nach Carius.

a) Das Chlorid wurde im Einschmelzrohr mit 1 cm^3 rauchender Salpetersäure und festem Silbernitrat ca. drei Stunden lang auf 220—300° erhitzt. Im Filtrat des entstandenen und dann zur Wägung gebrachten Silberchlorides erfolgte die Ausfällung der Schwefelsäure heiß mit Bariumnitrat;

b) Aufschließung des Chlorides geschah wie unter 3a mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat. Im Filtrat des gewogenen Chlorsilbers gelangte das überschüssige Silbernitrat durch Zusatz von Salzsäure zur Abscheidung. Das neue Filtrat wurde zur Entfernung überschüssiger Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, mit Wasser aufgenommen und dann heiß mit Bariumchlorid gefällt.

4. Chloride des Selens: Der Analyse lagen folgende Vorgänge zugrunde:

$$2\,Se_2Cl_2 + 2\,H_2O = 3\,Se + SeO_2 + 4\,HCl$$
$$SeCl_4 + 2\,H_2O = SeO_2 + 4\,HCl$$

Das betreffende Chlorid wurde mit der zur Zersetzung erforderlichen Menge Wasser in ein Einschmelzrohr, um Salzsäureverluste zu vermeiden, gebracht und etwa drei Stunden lang auf 130° erhitzt. Die Erhitzung des Rohrinhaltes

mit Hydrazinsulfatlösung auf dem Wasserbade dauerte solange, bis sich das aus der selenigen Säure durch Reduktion entstandene rote Selen in die schwarze Modifikation umgewandelt hatte, die zur Wägung kam. Das Filtrat des Selens diente zur Ermittlung des Chlorgehaltes.

5. Chloride des Tellurs: Zur Chlorbestimmung brachten wir das zu untersuchende Chlorid durch Erwärmen mit wenig verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade in Lösung und schieden das entstandene Chlorion aus ihr als Silberchlorid ab. Zur Tellurbestimmung wurde die Substanz mit verdünnter Salzsäure übergossen, wodurch eine Lösung von telluriger Säure entstand, die dann durch mehrstündiges Einleiten von Schwefeldioxyd bei Siedetemperatur zu Tellur reduziert wurde. Anfangs bildete sich eine schwarze, undurchsichtige Tellurlösung, aus der sich allmählich schwarze Tellurflocken abschieden. Da sich Tellurtetrachlorid in Salzsäure als Doppelsalz $H\,Te\,Cl_5$ oder $H_2\,Te\,Cl_6$ völlig löst, erforderte die Reduktion seiner salzsauren Lösung bedeutend mehr Zeit als die des Tellurdichlorides; Salzsäure scheidet aus diesem schon den größten Teil des Tellurs ab, und die salzsaure Lösung enthält mithin nur noch wenig Tellur.

6. Arsentrichlorid: Das Chlorid wurde auf dem Wasserbade einige Zeit mit verdünnter Natriumkarbonatlösung digeriert. In der entstandenen Arsenitlösung erfolgte nach starkem Ansäuern mit Salzsäure die Bestimmung des Arsens als Trisulfid durch Schwefelwasserstoff. Die mit Salpetersäure versetzte Lösung des Arsenites diente zur Ermittlung des Chlorgehaltes.

7. Antimontrichlorid: Antimon gelangte durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die kalte und mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung des Chlorides in Weinsäure enthaltendem Wasser als Antimontrisulfid zur Abscheidung, das nach langsamem Erhitzen auf 280—290°, wodurch sich Wasser und beigemengter freier Schwefel verflüchtigten, als solches zur Wägung kam. Das Filtrat vom Antimonsulfid wurde, um es von Schwefelwasserstoff zu befreien, mit Mohrschem Salz versetzt und daraufhin mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht. Im Filtrat des ausfallenden Eisensulfides wurde Chlor bestimmt.

8. Mischung von Phosphortrichlorid und Sulfurylchlorid: Der Analyse lagen die beiden folgenden Vorgänge zugrunde:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$
$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

Die Zersetzung des Gemisches wurde, um Substanzverluste zu vermeiden, im Einschmelzrohr bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Natronlauge vorgenommen, die einige Tropfen 30-prozentigen Wasserstoffsuperoxydes enthielt, um die entstehende phosphorige Säure zu Phosphorsäure zu oxydieren. Nach der Zersetzung wurden in je 100 ccm des auf 500 ccm aufgefüllten Rohrinhaltes Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure bestimmt.

Die zur Bestimmung des Phosphors dienende Lösung wurde unter Zusatz einiger ccm konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft und dieses dann noch mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt, um phosphorige Säure, die durch Wasserstoffsuperoxyd evtl. nicht oxydiert worden war, nachträglich in Phosphorsäure zu überführen. In der neutralisierten Lösung gelangte die Phosphorsäure durch Magnesiumchlorid und Ammoniak als Ammoniummagnesiumphosphat zur Abscheidung und nach dem Glühen als Manesiumpyrophosphat zur Wägung.

9. Gemisch von Schwefel und einer aus Quecksilber, Chlor und Schwefel bestehenden Substanz:

Die Chlorbestimmung des Gemisches erfolgte dadurch, daß wir es mit gebranntem Kalk zu gleichen Gewichtsteilen mischten, leicht mit Kalk zudeckten und mit starkbrennendem Teklubrenner erhitzten. Das entstandene Calciumchlorid diente zur Bestimmung von Chlor.

Aus der Lösung der ursprünglichen Substanz in Königswasser wurde Quecksilber mit frischbereitetem Ammoniumsulfid gefällt, als Sulfosalz mittels Natriumhydroxyd wieder gelöst und unter Zusatz von Natriumsulfid durch Kochen mit konzentrierter Ammoniumnitratlösung zum zweitenmal gefällt, darauf das Quecksilbersulfid gewogen. Zur Bestimmung des Schwefels wurde das zu untersuchende Gemisch einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure und einigen Kubikzentimetern

30-prozentigen Wasserstoffsuperoxydes behandelt. In der resultierenden Lösung wurde Schwefel als Bariumsulfat bestimmt.

10. Schwefeldioxyd in einem aus Kohlendioxyd, Sulfurylchlorid und Schwefeldioxyd bestehenden Gasgemisch:

Die Bestimmung erfolgte dadurch, daß das Gasgemisch durch $^1/_{10}$ n. Jodlösung geleitet wurde. Da anzunehmen war, daß Sulfurylchlorid gleichfalls auf diese einwirkt, wurden 40 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung 30 Minuten lang mit einem durch Schwefelsäure getrockneten Sulfurychlorid-Kohlensäurestrom behandelt; um dieses Gemisch zu erhalten, leitete man Kohlendioxyd durch eine Waschflasche mit Sulfurylchlorid und zwar mit einer solchen Geschwindigkeit, daß innerhalb fünf Sekunden 10—12 Blasen Kohlendioxyd die Waschflasche passierten. Zur Zurücknahme unverbrauchten Jods waren 39.12 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfatlösung vom Faktor 0.991 erforderlich. Demnach sind in der halben Stunde durch den Sulfurylchlorid-Kohlensäurestrom 1.23 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung verbraucht worden, was wahrscheinlich auf geringe Dissoziation des Sulfurylchlorides zurückzuführen ist. Nun wurde der auf Schwefeldioxyd zu untersuchende Kohlendioxyd-Sulfurylchlorid-Schwefeldioxydstrom dreißig Minuten lang durch 40 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung geleitet. Durch Zurücknahme des unverbrauchten Jods ergab sich die von Schwefeldioxyd und Sulfurylchlorid gemeinsam verbrauchte Jodmenge. Aus dieser und der Anzahl Kubikzentimeter Jod, die von Sulfurylchlorid allein verbraucht werden, errechnete sich dann die gesuchte Menge Schwefeldioxyd.

II.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Schwefel und Sulfide.

Getrockneter Schwefel befand sich in einem gut ausgeglühten Verbrennungsschiffchen, das in ein schwer schmelzbares Rohr geschoben war. Durch dieses Rohr wurde ein langsamer, kontinuierlicher Strom von Sulfurylchlorid, mit Kohlendioxyd verdünnt, geleitet, der, wie oben beschrieben ist, hergestellt wurde. Nach etwa achteinhalbstündiger Versuchsdauer bei Zimmertemperatur

zeigte der Schwefel in seinem Aussehen keine Veränderung, und auch sein Gewicht war das gleiche geblieben. Der wässerige Auszug des Schwefels war chlorfrei. Die Wiederholung des Versuches führte zu demselben Ergebnis. Schwefel verändert sich also bei Zimmertemperatur in einem Sulfurylchloridkohlensäurestrom nicht merklich.

Der Versuch wurde nun bei ca. 420° wiederholt; das Rohr wurde auf einen Verbrennungsofen gelegt, und das Schiffchen mit Schwefel durch kleine Flammen unter dem Rohr auf die Versuchstemperatur gebracht. Schon nach einigen Minuten bildete sich über dem Schiffchen ein gelbes, flüssiges Sublimat, und im kalten Teile des Rohres schieden sich mehr und mehr gelbe Tröpfchen ab, die nach und nach dunkler wurden, sich aneinander legten und schließlich eine immer mehr sich verbreiternde Rinne bildeten. Die rötlichgelbe Flüssigkeit hatte einen stechenden, zu Tränen reizenden Geruch und entwickelte an feuchter Luft Salzsäurenebel. Brachte man sie mit rauchender Salpetersäure zusammen, so war sie nach kurzem Umschütteln unter lebhafter Stickoxydentwicklung verschwunden; in der salpetersauren Lösung waren Salzsäure und Schwefelsäure vorhanden. Die rötlichgelbe Flüssigkeit wurde nach Methode 3a analysiert.

Analyse:

Einwage: 0.6016 g Schwefelchloride
$AgCl$ = 1.3597 g = 0.0095 Aequ. Cl
$BaSO_4$ = 1.9548 g = 0.0084 Aequ. S

Das sind also 55.91 % Cl und 44.63 % S. Der Gehalt von reinem Schwefelmonochlorid an Chlor beträgt 52.51 % und der an Schwefel 47.49 %. Die Flüssigkeit bestand also aus 76.48 % Schwefelmonochlorid und 23.52 % Schwefeldichlorid (SCl_2). Die Wiederholung des Versuches hatte ein ähnliches Ergebnis:

Analyse:

Einwage = 0.2174 g Schwefelchloride
$AgCl$ = 0.4753 g = 0.0033 Aequ. Cl
$BaSO_4$ = 0.7282 g = 0.0031 Aequ. S

Das sind 54.08 % Cl und 46.00 % S; diesmal bestand die Flüssigkeit, die nach Methode 3b analysiert wurde, aus 88.09 % Schwefelmonochlorid und 11.91 % Schwefeldichlorid.

Ruffs allgemeine Folgerung, daß sich durch Sulfurylchlorid nur Sulfide solcher Metalle aufschließen lassen, deren Chloride darin löslich sind, läßt keine Einteilung von aufschließbaren und unaufschließbaren Sulfiden zu, denn löslich in Sulfurylchlorid dürften alle Chloride sein, wenn auch zum Teil sehr schwer löslich. Diese etwas knappen Mitteilungen Ruffs sind sicherlich ergänzungsbedürftig.

Kadmiumsulfid, das von der Firma J. D. Riedel-E. de Haën bezogen war, ließ sich durch einen Sulfurylchlorid-Kohlendioxydstrom schon bei Zimmertemperatur unter Entwicklung von Schwefeldioxyd leicht chlorieren. Nach etwa fünfstündiger Versuchsdauer wurde das im unzersetzten Sulfid vorhandene Reaktionsprodukt mit heißem Wasser ausgezogen. In der wässerigen Lösung wurde Kadmium durch Kaliumkarbonat als Karbonat abgeschieden und durch Glühen in Kadmiumoxyd übergeführt.

Analyse der wässerigen Lösung:

$CdO = 0.2605\ g = 0.2280\ g\ Cd = 0.00406$ Aequ.
$AgCl = 0.5935\ g = 0.1468\ g\ Cl = 0.00414$ Aequ.
$BaSO_4 = 0.0145\ g = 0.0060\ g\ SO_4 = 0.00012$ Aequ.

Von 0.3251 g = 0.0045 Aequ. angewandtem Kadmiumsulfid sind 90 % in Kadmiumchlorid umgewandelt worden. Es ergab sich also ein kleiner Ueberschuß von Anion gegenüber dem Kadmium. Das rührt wahrscheinlich daher, daß das Reaktionsprodukt nicht völlig frei von Sulfurylchlorid war, das dann beim Lösen in Wasser die Bildung freier Säuren veranlaßte.

Als die Chlorierung bei 350° vorgenommen wurde, wurden von 0.3374 g = 0.0047 Aequ. Kadmiumsulfid nach 3¾stündiger Versuchsdauer 96 % in Kadmiumchlorid umgewandelt, wie aus der Analyse des wässerigen Auszuges zu ersehen ist:

$CdO = 0.2885\ g = 0.2526\ g\ Cd = 0.0045$ Aequ.
$AgCl = 0.6250\ g = 0.1546\ g\ Cl = 0.0044$ Aequ.
$BaSO_4 = 0.0110\ g = 0.0045\ g\ SO_4 = 0.0001$ Aequ.

Die Wiederholung des Versuches hatte ein ähnliches Ergebnis:

$CdO = 0.2785\ g = 0.2438\ g\ Cd = 0.00434$ Aequ.
$AgCl = 0.6145\ g = 0.1520\ g\ Cl = 0.00429$ Aequ.
$BaSO_4 = 0.0145\ g = 0.0060\ g\ SO_4 = 0.00012$ Aequ.

Von 0.3302 g Kadmiumsulfid = 0.0046 Aequ. sind diesmal 95 % chloriert worden.

Kadmiumsulfid ließ sich auch im Einschmelzrohr durch Erhitzen mit Sulfurylchlorid sehr gut aufschließen. Die Erhitzungsdauer bei 250° von 0.60 g Sulfid = 0.0083 Aequ. betrug 16 Stunden. Das entstandene Chlorid war nicht völlig frei von unzersetztem Sulfid. Kadmium wurde als Kadmiumammoniumphosphat abgeschieden und dieses nach dem Glühen als Kadmiumpyrophosphat zur Wägung gebracht. Die Analyse des Kadmiumchlorides hatte folgendes Ergebnis:

$Cd_2P_2O_7$ = 0.7765 g = 0.4276 g Cd = 0.0078 Aequ.
$AgCl$ = 1.1225 g = 0.2777 g Cl = 0.0078 Aequ.
$BaSO_4$ = 0.0055 g = 0.0023 g SO_4 = 0.00005 Aequ.

94 % des angewandten Sulfides sind chloriert worden.

Das bei der Chlorierung von Kadmiumsulfid durch Sulfurylchlorid entstandene Schwefeldioxyd wurde nach Methode 9 bestimmt. 0.3023 g = 0.0042 Aequ. Sulfid wurden dreißig Minuten lang bei Zimmertemperatur mit dem Sulfurylchlorid-Kohlendioxydstrom behandelt, der dadurch eine konstante Geschwindigkeit bekam, daß man innerhalb von je fünf Sekunden 10—12 Blasen Kohlendioxyd die Waschflasche mit Sulfurylchlorid passieren ließ. Darauf wurde noch fünfzehn Minuten lang Kohlensäure durch die Apparatur geleitet. Im wässerigen Auszuge des nur teilweise umgesetzten Kadmiumsulfides wurde Chlor bestimmt:

$AgCl$ = 0.3450 g = 0.0854 g Cl = 0.0024 Aequ.
Umgesetzt = 57 %.

Für die Analyse der Abgase wurden 40.00 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung vorgelegt. Nach dem Durchleiten der Abgase waren für Zurücknahme unverbrauchten Jods 15.78 ccm 0.0991 n. Natriumthiosulfatlösung erforderlich, das sind, auf $^1/_{10}$ n. umgerechnet, 15.64 ccm. Schwefeldioxyd und Sulfurylchlorid haben demnach während der halbstündigen Chlorierungsdauer zusammen 24.36 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung verbraucht. Da nach Methode 9 während dieser Zeit der Jodverbrauch durch Sulfurylchlorid allein 1.23 ccm beträgt, waren daher zur Oxydation des Schwefeldioxydes 23.13 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung erforderlich. Hieraus errechnen sich 0.0741 g SO_2 = 0.0023 Aequivalente.

Bei der Wiederholung des Versuches ergaben sich folgende Zahlen:

Einwage an CdS = 0.3065 g = 0.0042 Aequ.
$AgCl$ = 0.3570 g = 0.0883 g Cl = 0.0025 Aequ.
Umgesetzt = 60 %.

Vorgelegte $^1/_{10}$ n. Jodlösung = 40.00 ccm
Verbrauch an 0.0991 n. $Na_2S_2O_3$-Lösg. = 14.53 ccm
Umgerechnet auf $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$-Lösg. = 14.40 ccm

Jodverbrauch durch $SO_2 + SO_2Cl_2$ = 25.60 ccm
Jodverbrauch durch SO_2Cl_2 = 1.23 ccm

Jodverbrauch durch Schwefeldioxyd = 24.37 ccm
SO_2 = 0.0781 g = 0.0024 Aequivalente.

Die gefundene Aequivalentzahl an Schwefeldioxyd stimmt also in beiden Versuchen mit der gefundenen Chlormenge überein.

0.4758 g = 0.00995 Aequ. Cuprisulfid, das immer kleine Mengen Cuprosulfid enthält und aus Kupfersulfatlösung durch Fällung mit Schwefelwasserstoff hergestellt und bei 130° im Kohlendioxydstrom getrocknet war, um eine Oxydation zu vermeiden, verwandelten sich nach dreistündiger Behandlung in einem Sulfurylchlorid-Kohlensäurestrom bei Zimmertemperatur teilweise in eine bräunliche Substanz, die mit heißem Wasser ausgezogen wurde. In der wässerigen Lösung wurde Kupfer durch Schwefelwasserstoff als Sulfid abgeschieden und durch Glühen in Oxyd übergeführt.

Analyse der Lösung:

CuO = 0.1975 g = 0.0158 g Cu = 0.0050 Aequ.
$AgCl$ = 0.7000 g = 0.0173 g Cl = 0.0049 Aequ.
$BaSO_4$ = 0.0170 g = 0.0058 g SO_4 = 0.0001 Aequ.

50 % des angewandten Sulfides sind in Kupferchlorid und geringe Mengen Kupfersulfat umgewandelt worden.

Durch eine Chlorierung bei 200—220° setzten sich von 0.4266 g = 0.0089 Aequ. Cuprisulfid nach 2½ Stunden bereits 95 % zu Kupferchlorid um, wie aus der Analyse des wässerigen Auszuges zu ersehen ist:

$CuO = 0.3370\ g = 0.2695\ g\ Cu = 0.0085$ Aequ.
$AgCl = 1.1875\ g = 0.2938\ g\ Cl = 0.0083$ Aequ.
$BaSO_4 = 0.0155\ g = 0.0064\ g\ SO_4 = 0.0001$ Aequ.

Bei der Wiederholung des Versuches bei 200—230° verwandelten sich 0.4489 g = 0.0094 Aequ. Cuprisulfid bereits nach 2¾stündiger Behandlung mit durch Kohlendioxyd verdünntem Sulfurylchloriddampf in Kupferchlorid.

Analyse des Kupferchlorides:

$CuO = 0.3750\ g = 0.2996\ g\ Cu = 0.0094$ Aequ.
$AgCl = 1.3140\ g = 0.3251\ g\ Cl = 0.0092$ Aequ.
$BaSO_4 = 0.0145\ g = 0.0060\ g\ SO_4 = 0.00012$ Aequ.

Cuprisulfid ließ sich auch im Einschmelzrohr durch Erhitzen mit Sulfurylchlorid leicht aufschließen. Nach einer Erhitzungsdauer von 47 Stunden bei 210—220° war das aus 1.4104 g Sulfid = 0.0294 Aequ. entstandene Kupferchlorid noch nicht völlig frei von unzersetztem Sulfid. Die Analyse des wässerigen Auszuges ergab:

$CuO = 1.0875\ g = 0.8687\ g\ Cu = 0.0273$ Aequ.
$AgCl = 3.9365\ g = 0.9738\ g\ Cl = 0.0275$ Aequ.
$BaSO_4 = 0.0065\ g = 0.0027\ g\ SO_4 = 0.00006$ Aequ.

Umgesetzt: 93 %.

Die Chlorierung von Quecksilbersulfid, das von der Firma Merck bezogen war, durch einen Sulfurylchlorid-Kohlendioxydstrom, vierlief bei Zimmertemperatur nur langsam. Aus 0.4630 g Sulfid = 0.00398 Aequ. entstanden nach einstündiger Versuchsdauer nur 0.00019 Aequivalente Quecksilberchlorid neben Spuren von Quecksilbersulfat.

Schneller vollzog sich die Aufschließung des Quecksilbersulfides bei Temperaturen von 200—240°. Schon nach kurzer Zeit hatte sich im kalten Teile des Rohres ein weißes, wasserlösliches Sublimat abgeschieden, das durch Analyse als Merkurichlorid erkannt wurde.

Analyse des Merkurichlorides:

$HgS = 0.3300\ g = 0.2845\ g\ Hg = 0.0028$ Aequ.
$AgCl = 0.3680\ g = 0.0910\ g\ Cl = 0.0026$ Aequ.
$BaSO_4 = 0.0035\ g = 0.0023\ g\ SO_4 = 0.00005$ Aequ.

Das im Schiffchen zurückgebliebene Reaktionsprodukt löste sich weder in Wasser noch in konzentrierter Salpeter-

säure, tat letzteres jedoch in wenigen Minuten, wenn man der Salpetersäure einige Tropfen Salzsäure hinzufügte. Kochen mit Natriumkarbonatlösung ergab schwarzes Quecksilberoxyd und Natriumchlorid; Schwefelsäure ließ sich in der entstandenen Lösung nicht nachweisen. Ein Gemisch von Salpetersäure und 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd griff die Substanz nicht an, während durch Zusatz von Kaliumpermanganat ein Teil unter Bildung von Mangandioxyd und Merkurichlorid aufgeschlossen wurde. Eine Mischung von konzentrierter Salzsäure und 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd löste die Substanz leicht, die nach Methode 8 analysiert wurde.

Analyse:

1. Hg-Bestimmung:
   0.2141 g Substanz ergaben 0.2025 g Hg S. Sie enthielt demnach 81.53 % Quecksilber.
2. Cl-Bestimmung:
   0.5213 g Substanz ergaben 0.1832 g Ag Cl; ihr Chlorgehalt betrug also 8.69 %.
3. S-Bestimmung:
   0.2121 g Substanz ergaben 0.1310 g Bariumsulfat, woraus sich ihr Schwefelgehalt von 8.48 % ergibt.

Es ist nicht wahrscheinlich, daß das analysierte Reaktionsprodukt aus Merkurochlorid und unaufgeschlossenem Quecksilbersulfid besteht, da bei seiner Herstellung Chlor zugegen war; vielmehr ist anzunehmen, daß es sich außer kleinen Mengen freien Schwefels um die Verbindung Hg_2Cl_2S handelt, die 79.6 % Hg, 14.1 % Cl und 6.4 % S enthalten sollte.

0.4725 g der aus Quecksilber, Chlor und Schwefel bestehenden Substanz wurden erneut bei 200—240° im Sulfurylchloridkohlensäurestrom erhitzt, wodurch sie in kurzer Zeit in ein weißes, festes Sublimat überging, das sich im kalten Teile des Rohres abschied und durch Analyse als Merkurichlorid erkannt wurde:

Hg S = 0.4345 g = 0.3746 g Hg = 0.0037 Aequ.
Ag Cl = 0.5245 g = 0.1298 g Cl = 0.0037 Aequ.
Umgesetzt: 97 %.

Das Merkurichlorid enthielt Spuren von Merkurisulfat.

Die Chlorierung von Quecksilbersulfid durch Sulfurylchloriddampf, mit Kohlendioxyd verdünnt, verläuft demnach in zwei Stufen. Zunächst bildet sich eine aus Quecksilber, Chlor und Schwefel bestehende Substanz, die dann bei weiterer Chlorierung in Merkurichlorid übergeht.

Ein erneuter Versuch mit 0.4417 g Quecksilbersulfid = 0.0038 Aequ., auf 200—250° im Sulfurylkohlendioxydstrom erhitzt, ergab in ca. zwei Stunden fast völlige Umwandlung des Sulfides in Merkurichlorid:

HgS = 0.4260 g = 0.3672 g Hg = 0.0037 Aequ.
$AgCl$ = 0.5070 g = 0.1286 g Cl = 0.0036 Aequ.
Umgesetzt = 97 %.

Auch diesmal enthielt das Merkurichlorid Spuren von Merkurisulfat.

Mangansulfid (MnS), doppelt gereinigt, von der Firma J. D. Riedel-E. de Haën bezogen, verhielt sich ziemlich widerstandsfähig gegen eine Behandlung mit durch Kohlendioxyd verdünntem Sulfurylchloriddampf. Nach 20stündiger Versuchsdauer bei Zimmertemperatur waren von 0.7614 g Sulfid, 0.0175 Aequ., kaum 3 % chloriert worden. Aus dem wässerigen Auszuge des so behandelten Mangansulfides wurde Mangan mit Ammoniumkarbonat abgeschieden und durch Glühen in Mn_3O_4 übergeführt.

Analyse der wässerigen Lösung:

Mn_3O_4 = 0.0290 g = 0.0209 g Mn = 0.00076 Aequ.
$AgCl$ = 0.0775 g = 0.0192 g Cl = 0.00054 Aequ.
$BaSO_4$ = 0.0295 g = 0.0121 g SO_4 = 0.00025 Aequ.

In der Hitze verlief die Aufschließung des Mangansulfides schneller. In den ersten zehn Minuten betrug die Temperatur 150°; da das Sulfid nach dieser Zeit keine sichtbare Veränderung erkennen ließ, wurde die Reaktionstemperatur auf 350—370° erhöht, bei der 10½ Stunden lang chloriert wurde. Angewandt wurden 0.7550 g Sulfid = 0.0174 Aequ. Die Analyse des wässerigen Auszuges ergab:

Mn_3O_4 = 0.4385 g = 0.3158 g Mn = 0.0115 Aequ.
$AgCl$ = 1.4395 g = 0.3563 g Cl = 0.0101 Aequ.
$BaSO_4$ = 0.1640 g = 0.0675 g SO_4 = 0.0014 Aequ.

Der große Sulfatgehalt ist hier wie auch beim vorigen Versuch größtenteils durch die Oxydation des unzersetzten Mangansulfides beim Ausziehen mit warmem Wasser hervorgerufen worden. Berechnet man daher die Ausbeute aus dem Chlorgehalt, so ergibt sich, daß 66 % des angewandten Sulfides in Manganochlorid überführt worden sind.

Von J. D. Riedel-E. de Haën bezogenes Nickelsulfid verhielt sich im Sulfurylchlorid-Kohlendioxydstrom bei Zimmertemperatur außerordentlich widerstandsfähig. 1.036 g Sulfid = 0.0228 Aequ. enthielten nach vierundzwanzigstündiger Versuchsdauer nur 0.0623 g Chlor = 0.00017 Aequ., was einer Umsetzung von kaum einem Prozent entspricht.

Als nun die Chlorierung von 1.0424 g Nickelsulfid = 0.0230 Aequ. 2½ Stunden lang bei 300—350° vorgenommen wurde, wandelten sich rund 9 % in Nickelchlorid um. Nickel wurde als Nickeldimethylglyoxym abgeschieden.

Analyse des Nickelchlorides:

Ni-Dim. = 0.2970 g = 0.0603 g Ni = 0.00206 Aequ.
Ag Cl = 0.3055 g = 0.0756 g Cl = 0.00213 Aequ.
Ba SO_4 = 0.0045 g = 0.0039 g SO_4 = 0.00008 Aequ.

Kobaltsulfid, von J. D. Riedel-E. de Haën bezogen, wurde bei Zimmertemperatur von Sulfurylchloriddampf, mit Kohlendioxyd verdünnt, gleichfalls nur langsam angegriffen. Nach einer Versuchsdauer von 14 Stunden wiesen 0.8357 g Sulfid = 0.0184 Aequ. einen Chlorgehalt von 0.0265 g = 0.0008 Aequ. auf, woraus sich eine Umsetzung von 4 % errechnet.

Als die Chlorierung bei 300—350° vorgenommen wurde, setzten sich von 0.8565 g Kobaltsulfid = 0.0188 Aequ. nach 5¼stündiger Versuchsdauer rund 5½ % in Kobaltchlorid um; Kobalt wurde aus ammoniakalischer Lösung unter Zusatz von Ammoniumsulfat elektrolytisch als Metall abgeschieden.

Analyse des Kobaltchlorides:

Co = 0.0375 g = 0.00127 Aequ.
Ag Cl = 0.1500 g = 0.0371 g Cl = 0.00105 Aequ.
Ba SO_4 = 0.0600 g = 0.0247 g SO_4 = 0.00050 Aequ.

Der Ueberschuß von Anion gegenüber dem Kobalt rührt daher, daß die Kobaltchloridlösung kleine Mengen von Eisen enthielt, die nicht bestimmt wurden.

Die Sulfide von Blei, Eisen, Zink und Natrium erlitten im Sulfurylchlorid-Kohlendioxydstrom gleichfalls eine Chlorierung.

Aehnlich verhielten sich einige sulfidische Mineralien. Besonders leicht gelang die Aufschließung der Zinkblende; auch Kupferglanz, Zinnober, Pyrit und Bleiglanz konnten der Einwirkung von mit Kohlendioxyd verdünntem Sulfurylchloriddampf nicht widerstehen.

III.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Selen und Selenide.

Die chemische Verwandtschaft von Schwefel und Selen ließ vermuten, daß man letzteres durch Sulfurylchlorid in ähnlicher Weise chlorieren könne wie Schwefel. Rotes, amorphes Selen, von J. D. Riedel-E. de Haën bezogen, wurde zunächst bei Zimmertemperatur mit einem Sulfurylchlorid-Kohlensäurestrom behandelt, wodurch das Selen allmählich schwarz und gleichzeitig feucht wurde. Nach etwa drei Stunden hatte sich sämtliches Selen in eine braunrote Flüssigkeit verwandelt, die nach Methode 4 analysiert wurde.

Analyse der braunen Flüssigkeit:

Einwage = 0.3818 g

Se = 0.2304 g

Ag Cl = 0.5511 g = 0.1364 g Cl = 0.0038 Aequ.

Das sind 60.34 % Se und 35.74 % Cl, während in reinem Diselendichlorid 69.07 % Se und 30.93 % Cl vorhanden sind. Die analysierte Substanz besteht demnach aus 80.65 % Diselendichlorid und 19.35 % Selentetrachlorid, von welch letzteren man in der braunen Flüssigkeit deutlich kleine Kristalle erkennen konnte. Daß die Analyse nicht ganz auf 100 % auskommt, hat wahrscheinlich darin seinen Grund, daß zwischen der Wägung des Produktes und der Analyse kleine Zersetzungsverluste stattgefunden haben.

Als nun rotes Selen auf 240° im Sulfurylchlorid-Kohlendioxydstrom erhitzt wurde, schieden sich schon nach

einigen Minuten im kalten Teile des Rohres ölige, braune Tröpfchen ab, die sich nach und nach vermehrten und bei weiterer Behandlung zusammenliefen, so daß sie aus dem Rohr ausgegossen werden konnten. Gleichzeitig entstand weiter vom Schiffchen entfernt ein weißer Beschlag, und nach und nach wandelte sich die braunrote Flüssigkeit in weiße Kristalle um.

Analyse der braunen Flüssigkeit:

Einwage = 0.4403 g
Se = 0.2836 g
Ag Cl = 0.6091 g = 0.1507 g Cl = 0.0043 Aequ.

Das sind 64.41 % Se und 34.22 % Cl; diesmal handelt es sich um 88.30 % Diselendichlorid und 11.70 % Selentetrachlorid.

Die Wiederholung des Versuches ergab:

Einwage = 0.3192 g
Se = 0.1956 g
Ag Cl = 0.4831 g = 0.1195 g Cl = 0.0034 Aequ.

Das sind 61.28 % Se und 37.44 % Cl; diesmal ist die Bildung von Selentetrachlorid schon weiter fortgeschritten; 78.31 % der Substanz liegen als Diselendichlorid und 21.69 % als Selentetrachlorid vor. Der Ausfall von etwa 1¼ % bei den Analysen rührt wahrscheinlich wieder von Zersetzungsverlusten bei den der Analyse vorangehenden Manipulationen her.

Daß sich Diselendichlorid durch Sulfurylchloriddampf, mit Kohlendioxyd verdünnt, in Selentetrachlorid überführen läßt, wurde mit dem aus rotem Selen erhaltenen Diselendichlorid mit einem Gehalt von 64.41 % Se und 34.22 % Cl bewiesen, und zwar fand die Umwandlung schon bei Zimmertemperatur statt. Innerhalb von sieben Stunden war sämtliches Diselendichlorid in weißlichgelbe Kristalle verwandelt worden, die nach Methode 4 analysiert wurden.

Analyse:

Einwage = 0.6571 g
Se = 0.2551 g
Ag Cl = 1.5983 g = 0.3953 g Cl = 0.0112 Aequ.

Das sind 38.82 % Se und 60.17 % Cl. Reines Selentetrachlorid enthält 35.83 % Se und 64.17 % Cl. Das analysierte Produkt besteht aus 90.16 % Tetrachlorid und 9.84 % Diselendichlorid. Die Chlorierung von rotem Selen durch Sulfurylchlorid verläuft demnach in zwei Stufen. Zunächst bildet sich Diselendichlorid,

$$2\,Se + SO_2Cl_2 = Se_2Cl_2 + SO_2$$

das dann bei weiterer Chlorierung in Selentetrachlorid übergeht:

$$Se_2Cl_2 + 3\,SO_2Cl_2 = 2\,SeCl_4 + 3\,SO_2$$

Das bei der Chlorierung von rotem Selen durch Sulfurylchlorid bei Zimmertemperatur entstandene Schwefeldioxyd wurde nach Methode 9 bestimmt. Da Diselendichlorid außerordentlich leicht flüchtig ist, wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Sulfurylchlorid-Kohlensäurestroms soweit herabgesetzt, daß in jeder Sekunde nur eine Blase Kohlendioxyd die Waschflasche mit Sulfurylchlorid passierte. Als nun ein Sulfurylchlorid-Kohlensäurestrom von dieser Geschwindigkeit eine halbe Stunde lang durch 40 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung geleitet wurde, waren zur Titration des unverbrauchten Jods 39.80 ccm 0.0991 n. Thiosulfatlösung erforderlich. 0.56 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung waren demnach durch den mit Sulfurylchlorid beladenen Kohlendioxydstrom verbraucht worden; der durch Kohlensäure verdünnte Sulfurylchloriddampf wurde dann 30 Minuten lang über rotes Selen geleitet, in welchem man nunmehr deutlich rotbraunes Diselendichlorid erkennen konnte. Es wurde auf Chlor untersucht:

$$AgCl = 0.1478\ g = 0.0366\ g\ Cl = 0.0010\ Aequ.$$

Für die Analyse der Abgase wurden 40.00 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung vorgelegt. Nach dem Durchleiten der Abgase waren für Zurücknahme unverbrauchten Jods 30.52 ccm 0.0991 n. Natriumthiosulfatlösung erforderlich, d. s. auf $^1/_{10}$ n. umgerechnet 30.24 ccm. Schwefeldioxyd und Sulfurylchlorid haben demnach während der halbstündigen Chlorierungsdauer zusammen 9.76 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung verbraucht. Da während dieser Zeit der Jodverbrauch durch Sulfurylchlorid allein 0.56 ccm beträgt, waren daher zur Oxydation des

Schwefeldioxydes 9.20 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlösung erforderlich. Hieraus errechnen sich 0.0294 g SO_2 = 0.0009 Aequivalente.

Bei der Wiederholung des Versuches ergaben sich folgende Zahlen:

Vorgelegte $^1/_{10}$ n. Jodlösung = 40.00 ccm
Verbrauch an 0.0991 n. $Na_2S_2O_3$ Lösg. = 31.28 ccm
Umgerechnet auf $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$ Lösg. = 31.00 ccm

Jodverbrauch durch $SO_2 + SO_2Cl_2$ = 9.00 ccm
Jodverbrauch durch SO_2Cl_2 = 0.56 ccm

Jodverbrauch durch Schwefeldioxyd = 8.44 ccm
SO_2 = 0.027 g = 0.00084 Aequ.

Die gefundene Aequivalentzahl an Schwefeldioxyd stimmt also in beiden Versuchen mit der gefundenen Chlormenge überein.

Synthetisches Kadmiumselenid, das sich nach kurzem Erwärmen eines Kadmiumselengemisches, bestehend aus 41 % Selen und 59 % Kadmium, unter lebhafter Feuererscheinung und Ausstoßung eines schwarzen Qualmes gebildet hatte, ließ sich durch einen mit Sulfurylchlorid beladenen Kohlendioxydstrom langsamer als Kadmiumsulfid aufschließen. Nach fünfstündiger Versuchsdauer bei Zimmertemperatur hatten sich 0.5589 g des Selenides = 0.0058 Aequ. in eine feuchte Substanz umgewandelt, die darauf im Kohlendioxydstrom noch kurze Zeit auf 180—190° erhitzt wurde, wodurch braunes Diselendichlorid und weißes Selentetrachlorid aus dem Schiffchen heraussublimierten. Von der darin zurückbleibenden grauweißen Substanz löste sich nur ein Teil in Wasser. Im wässerigen Auszuge wurde Kadmium durch Kaliumkarbonat als Karbonat abgeschieden und dieses durch Glühen in Kadmiumoxyd übergeführt.

Analyse der wässerigen Lösung:
CdO = 0.2215 g = 0.1939 g Cd = 0.0035 Aequ.
AgCl = 0.4900 g = 0.1212 g Cl = 0.0034 Aequ.
$BaSO_4$ = 0.0110 g = 0.0045 g SO_4 = 0.00004 Aequ.

Nur 60 % des Kadmiumselenides sind in Kadmiumchlorid umgewandelt worden.

Schneller vollzog sich die Aufschließung des Kadmiumselenides in der Hitze. Nach 2½stündiger Chlorierungs-

dauer bei 280—290° hatten sich von 0.5511 g Selenid = 0.0058 Aequ. 71 % in Kadmiumchlorid umgewandelt, wie aus der Analyse des wässerigen Auszuges zu ersehen ist:

Cd O = 0.2715 g = 0.2377 g Cd = 0.0042 Aequ.
Ag Cl = 0.5885 g = 0.3060 g Cl = 0.0040 Aequ.
Ba SO_4 = 0.0125 g = 0.0051 g SO_4 = 0.0001 Aequ.

Ein aus Kadmiumchloridlösung und Selenwasserstoff hergestelltes gelbrotes Kadmiumselenid, von J. D. Riedel-E. de Haën bezogen, wurde durch Erhitzen im Sulfurylchlorid-Kohlendioxydstrom gleichfalls in Kadmiumchlorid und Selenchloride umgewandelt. Die Selenide von Kupfer und Kobalt ließen sich auf die gleiche Weise chlorieren; bei Zimmertemperatur verlief die Chlorierung langsamer.

IV.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Tellur und Telluride.

Horvath[1]) behandelte Tellur bei höherer Temperatur mit Sulfurylchloriddampf und bekam dabei Tellurtetrachlorid, was er durch Analyse feststellte. Dabei beobachtete er die Bildung einer schwarzen Substanz, die er nicht isolierte und als Tellurdichlorid ansah. Es gelang uns nun, dieses Zwischenprodukt zu erfassen und es als solches zu identifizieren. Tellurpulver, von J. D. Riedel-E. de Haën bezogen, wurde bei 200—220° mit durch Kohlendioxyd verdünntem Sulfurylchloriddampf behandelt, wodurch es allmählich in eine schwarze, leichtbewegliche Flüssigkeit überging, die beim Erkalten wieder zu einer schwarzen Substanz erstarrte. Sie roch schwach nach Salzsäure, wurde an der Luft langsam feucht und zersetzte sich durch Wasser allmählich zu Tellur und weißer telluriger Säure. Diese Eigenschaften ließen auf Tellurdichlorid schließen; die Analyse wurde nach Methode 5 ausgeführt.

Analyse:

1. Tellurbestimmung:
   Einwage = 0.2652 g
   Te = 0.1603 g

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **70**, 408 (1911)

2. Chlorbestimmung:
Einwage = 0.2369 g
Ag Cl = 0.3581 g = 0.0886 g Cl

Das sind 60.45 % Te und 37.39 % Cl, während in reinem Tellurdichlorid 64.25 % Te und 35.75 % Cl vorhanden sind. Die analysierte Substanz besteht also aus 88.74 % Tellurdichlorid und 11.26 % Tellurtetrachlorid. Daß die Analyse nicht ganz auf 100 % auskommt, hat wahrscheinlich darin seinen Grund, daß die Substanz nach der Darstellung gepulvert wurde, wodurch sich durch die Luftfeuchtigkeit ein geringer Teil des Chlorides zersetzte.

Das Tellurdichlorid-Tellurtetrachloridgemisch wurde nun im Sulfurylchlorid-Kohlensäurestrom auf 250—300° erhitzt. Das schwarze geschmolzene Dichlorid ging ganz allmählich in eine gelbliche bis gelblichbraune Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu weißen Kristallen erstarrte, was Horvath ebenfalls bei der Chlorierung von Tellur durch Sulfurylchloriddampf beobachtet hat. Die Kristalle waren außerordentlich hygroskopisch und zerflossen nach kurzem Liegen an der Luft. Sie wurden nach Methode 5 analysiert.

Analyse:

1. Tellurbestimmung:
Einwage = 0.1913 g
Te = 0.0888 g

2. Chlorbestimmung:
Einwage = 0.1755 g
Ag Cl = 0.3581 g = 0.0886 g Cl

Das sind 46.42 % Te und 50.48 % Cl, während in reinem Tellurtetrachlorid 47.34 % Te und 52.66 % Cl vorhanden sind. Das analysierte Produkt besteht demnach aus 95.40 % Tellurtetrachlorid und 4.60 % Tellurdichlorid.

Die Chlorierung von Tellur durch Sulfurylchlorid, mit Kohlendioxyd verdünnt, verläuft demnach wie die des Selens in zwei Stufen. Zunächst entsteht Tellurdichlorid,

$$Te + SO_2Cl_2 = TeCl_2 + SO_2$$

das sich dann bei weiterer Chlorierung in Tellurtetrachlorid umwandelt:

$$TeCl_2 + SO_2Cl_2 = TeCl_4 + SO_2$$

Bei Zimmertemperatur wird Tellur im Gegensatz zum Selen durch einen mit Sulfurylchlorid beladenen Kohlendioxydstrom nur außerordentlich langsam angegriffen. Nach fünfminutenlangem Ueberleiten verwandelte sich das graue Tellurmetall aber in eine schwärzliche Substanz, die nach etwa siebenstündiger Chlorierungsdauer eine tiefschwarze Farbe annahm, so daß also die Vermutung nahe lag, daß es sich völlig in schwarzes Dichlorid umgewandelt habe. Aus der Analyse des schwarzen Reaktionsproduktes, das nach beendeter Chlorierung schnell gepulvert wurde und schwach nach Salzsäure roch, läßt sich jedoch ersehen, daß nur ein geringer Teil chloriert worden war.

Analyse:

1. Tellurbestimmung:
   Einwage = 0.2072 g
   Te = 0.1766 g = 85.23 %
2. Chlorbestimmung:
   Einwage = 0.1958 g
   AgCl = 0.1008 g = 0.0249 g Cl = 12.74 % Cl

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Telluride wurde am Kadmiumtellurid untersucht. Das in einem Tiegel befindliche Gemisch von 47 % Kadmium und 53 % Tellur trat bereits nach geringer Erhitzung mit mittelstarker Flamme in Reaktion. Die dabei auftretende Wärmetönung brachte den Tiegelinhalt auf helle Rotglut, wobei er infolge der äußerst lebhaften Reaktion teilweise fortgeschleudert wurde. Schon bei Zimmertemperatur konnte das schwarze Tellurid einer Behandlung mit durch Kohlendioxyd verdünntem Sulfurylchloriddampf nicht widerstehen. Nach etwa vierstündiger Chlorierungsdauer wurde der Schiffcheninhalt kurze Zeit im Kohlensäurestrom erhitzt; sofort setzte sich im kalten Teile des Rohres Tellurdichlorid ab. Das im Schiffchen befindliche Reaktionsprodukt enthielt erhebliche Mengen unzersetzten Tellurides; die Analyse der wässerigen Lösung, die Spuren von Kadmiumsulfat enthielt, ergab:

CdO = 0.1990 g = 0.1742 g Cd = 0.00310 Aequ.
AgCl = 0.4585 g = 0.1134 g Cl = 0.00319 Aequ.

Von 0.6011 g Kadmiumtellurid = 0.0050 Aequ. sind 62 % in Kadmiumchlorid übergeführt worden.

Bei Temperaturen von 420—450° verlief die Chlorierung des Kadmiumtelluridos schneller; hierbei schieden sich im kalten Teile des Rohres schwarzes Tellurdichlorid und weißes Tellurtetrachlorid ab. Nach einer Versuchsdauer von 30 Minuten wurde das Reaktionsprodukt im Schiffchen mit heißem Wasser ausgezogen; die Analyse der wässerigen Lösung ergab:

$CdO = 0{,}2060\ g = 0.1803\ g\ Cd = 0.00321$ Aequ.
$AgCl = 0.4645\ g = 0.1157\ g\ Cl = 0.00326$ Aequ.

Von 0.6011 g Kadmiumtellurid = 0.0050 Aequ. sind 64 % in Kadmiumchlorid übergeführt worden.

Die Telluride von Kupfer und Zink ließen sich auf die gleiche Weise chlorieren; die Aufschließung bei Zimmertemperatur verlief ebenso wie bei den Sulfiden und Seleniden langsamer.

V.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Arsen und Arsenide.

P. Köchlin und K. Heumann[1]) behandelten Arsen mit flüssigem Sulfurylchlorid und erhielten dadurch Arsentrichlorid; wir erhitzten Arsen, das aus der pharmazeutischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Münster stammte, bei 170—180° im Sulfurylchlorid-Kohlendioxydstrom. Schon nach kurzer Zeit schieden sich über dem Schiffchen mit Arsen wasserhelle Tröpfchen ab, die sich nach und nach im kalten Teile des Rohres zu einer Flüssigkeitsrinne aneinanderlegten; das entstandene Produkt wurde nach Methode 6 analysiert.

Analyse:

1. Arsenbestimmung:
   Einwage = 0.4078 g
   $As_2S_3 = 0.2812\ g = 0.1713\ g\ As$
2. Chlorbestimmung:
   Einwage = 0.3548 g
   $AgCl = 0.8137\ g = 0.2013\ g\ Cl$

[1]) Ber. 15, 1736 (1832)

Das sind 42.00 % As und 56.74 % Cl, so daß also die analysierte Flüssigkeit aus fast reinem Arsentrichlorid besteht, welches 58.6 % Cl und 41.3 % As enthalten sollte.

Die Wiederholung des Versuches bei gewöhnlicher Temperatur führte gleichfalls zu Arsentrichlorid.

Die Chlorierung eines Kupferarsenides mit ca. 40 % As, und die eines Arseneisens mit einem Gehalt von etwa 50 % As gelang sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei höherer Temperatur. Die Arsenide waren von J. D. Riedel-E. de Haën bezogen worden.

VI.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Antimon und Antimonide.

P. Köchlin und K. Heumann[1]) erhielten durch Einwirkung von flüssigem Sulfurylchlorid auf Antimon Antimontrichlorid, das wir durch Behandlung von Antimon, von der Firma Merck bezogen, mit durch Kohlendioxyd verdünntem Sulfurylchloriddampf ebenfalls bekamen. Schon nach kurzer Chlorierungsdauer bei 220—240° schied sich im kalten Teile des Rohres eine wasserhelle Flüssigkeit ab, die sich allmählich vermehrte und nach dem Erkalten zu weissen Kristallen erstarrte, die nach Methode 6 analysiert wurden.

Analyse:

Einwage = 0.5180 g
Sb_2S_3 = 0.3781 g = 0.2711 g Sb
AgCl = 0.9743 g = 0.2410 g Cl

Das sind 52.33 % Sb und 46.53 % Cl, während in reinem Antimontrichlorid 53.37 % Sb und 46.63 % Cl vorhanden sind. Es handelt sich bei der analysierten Flüssigkeit also um fast reines Antimontrichlorid, das auch bei der Wiederholung des Versuches bei Zimmertemperatur erhalten wurde.

Die Chlorierung eines von der Firma J. D. Riedel-E. de Haën als Eisen-Antimon-Legierung bezogenen Gemenges von Eisen, Blei und ca. 70 % Antimon gelang sowohl bei höherer als auch bei Zimmertemperatur; hierbei destillierte

[1]) Ber. **15**, 1736 (1832)

Antimontrichlorid in den kalten Teil des Rohres hinüber, wo es nach dem Erkalten zu weißen Kristallen erstarrte.

VII.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phosphor.

K. Heumann und P. Köchlin[1]) stellten fest, daß gelber Phosphor und flüssiges Sulfurylchlorid nur außerordentlich schwach miteinander reagieren, was wir durch Wiederholung des Versuches bestätigen konnten.

Die gleiche Widerstandsfähigkeit zeigte gelber Phosphor gegen eine Behandlung mit Sulfurylchloriddampf, durch Kohlendioxyd verdünnt, der zunächst fünfzehn Minuten lang durch ein ca. 30 cm langes Rohr geleitet wurde, um es luftfrei zu machen, worauf dann ein Schiffchen mit getrockneten gelben Phosphorstückchen eingeschoben wurde. Die das Rohr verlassenden Abgase passierten einen im Winkel von 45° nach aufwärts geneigten Rückflußkühler. Der Phosphor wurde durch Erhitzen auf 100—120° zum Schmelzen gebracht, und erstarrte, sobald die äußere Wärmezufuhr unterblieb, ein Beweis dafür, daß die Reaktionswärme nicht ausreichte, um ihn flüssig zu erhalten. Nach einigen Stunden hatte sich in einem zwischen Kühler und Reaktionsrohr angebrachten schenklig gebogenen Rohr ein an der Luft rauchendes und stark nach Sulfurylchlorid riechendes Kondensat angesammelt, das sich durch Wasser allmählich zersetzte. Die wässerige Lösung enthielt Salzsäure, Schwefelsäure und minimale Mengen von phosphoriger Säure. Daraus war zu entnehmen, daß das Kondensat aus Sulfurylchlorid und Spuren Phosphortrichlorid bestand, welch letzteres sich bekanntlich mit Wasser zu phosphoriger Säure und Salzsäure umsetzt. Die Analyse des Kondensates wurde nach Methode 8 ausgeführt.

Analyse:

Einwage = 0.6650 g
$AgCl$ = 1.4030 g = 0.3471 g Cl = 0.0098 Aequ.
$BaSO_4$ = 1.0945 g = 0.3003 g SO_2 = 0.0094 Aequ.
$Mg_2P_2O_7$ = 0.0165 g = 0.0046 g P = 0.0004 Aequ.

[1]) Ber. **15**, 1736 (1832)

Daraus ergibt sich:

52.19 % Cl
45.16 % SO_2
0.69 % P

Auf 45.16 % SO_2 kommen entsprechend SO_2Cl_2 49.99 % Cl und auf 0.69 % P gemäß PCl_3 2.36 % P. Die analysierte Flüssigkeit besteht demnach aus:

95.15 % SO_2Cl_2 und 3.05 % PCl_3

Die Wiederholung des Versuches bei 50—60° führte gleichfalls zu einem aus Sulfurylchlorid und Phosphortrichlorid bestehenden Gemisch, das auf die gleiche Art analysiert wurde.

Analyse:

Einwage = 0.8240 g
$Mg_2P_2O_7$ = 0.0315 g = 0.00878 g P = 0.0008 Aequ.

Daraus ergibt sich ein Gehalt von 1.07 % Phosphor bezw. von 4.74 % Phosphortrichlorid.

In einem weiteren Versuche wurde dem gelben Phosphor, auf 50—60° erwärmt, Aluminiumchlorid zugesetzt in der Erwartung, daß dieses die Reaktion beschleunigen werde, wie es nach Ruff[1]) bei der Chlorierung von Schwefel durch Sulfurylchlorid der Fall ist. Die Bestimmung des Phosphors in dem bei diesem Versuche erhaltenen Kondensat ergab:

Einwage = 0.4776 g
$Mg_2P_2O_7$ = 0.0115 g = 0.00320 = 0.0003 Aequ.

Diesmal enthält die Mischung 0.67 % Phosphor bezw. 2.97 % Phosphortrichlorid. Aluminiumchlorid übt also keinen wesentlichen katalytischen Einfluss auf die Chlorierung von gelbem Phosphor durch einen mit Sulfurylchloriddampf beladenen Kohlendioxydstrom aus.

Es lag nun die Vermutung nahe, daß reiner Sulfurylchloriddampf infolge seiner größeren Konzentration auf gelben Phosphor stärker einwirken werde als ein mit Sulfurylchlorid beladener Kohlendioxydstrom. Aber auch diese Annahme bestätigte sich nicht, wie folgender Versuch zeigt:

[1]) Ber. 34, 1749 (1901)

Der Sulfurylchloriddampf wurde aus einem Kölbchen durch ein ca. 15 cm langes Rohr getrieben, in dem sich ein Schiffchen mit geschmolzenem gelbem Phosphor befand. Die das Rohr verlassenden Gase gelangten in ein zweites Kölbchen, das durch eine Kältemischung gekühlt wurde, zur Kondensation. Die Analyse der so erhaltenen Flüssigkeit ergab:

Einwaage = 0.7552 g
$AgCl$ = 1.6000 g = 0.3958 g Cl = 0.0112 Aequ.
$BaSO_4$ = 1.3120 g = 0.3600 g SO_2 = 0.0112 Aequ.
$Mg_2P_2O_7$ = 0.0050 g = 0.0014 g P = 0.0001 Aequ.

Daraus ergibt sich:

52.41 % Cl
47.67 % SO_2
0.19 % P

Es handelt sich mithin um Sulfurylchlorid, das durch kaum 1 % Phosphortrichlorid verunreinigt ist. Gelber Phosphor wird also nur ganz unbedeutend von Sulfurylchlorid angegriffen.

Roter Phosphor reagierte mit Sulfurylchloriddampf, durch Kohlendioxyd verdünnt, bedeutend stärker als gelber Phosphor. Die Chlorierung wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen und führte gleichfalls zu einem stark an der Luft rauchenden Kondensat, das nach Methode 8 analysiert wurde.

Analyse:

Einwage = 0.7769 g
$AgCl$ = 1.8715 g = 0.4628 g Cl = 0.0131 Aequ.
$BaSO_4$ = 0.8340 g = 0.2288 g SO_2 = 0.0071 Aequ.
$Mg_2P_2O_7$ = 0.2260 g = 0.0630 g P = 0.0061 Aequ.

Daraus folgt:

59.59 % Cl
29.46 % SO_2
8.10 % P

Auf 29.46 % SO_2 kommen entsprechend SO_2Cl_2 32.60 % Cl und auf 8.10 % P gemäss PCl_3 27.76 % Cl. In der analysierten Flüssigkeit sind demnach enthalten:

62.06 % SO_2Cl_2 und 35.86 % PCl_3

Die Wiederholung des Versuches führte zu einem ähnlichen Ergebnis:

Einwage = 0.3732 g
$AgCl$ = 0.9215 g = 0.2280 g Cl = 0.0064 Aequ.
$BaSO_4$ = 0.3630 g = 0.0996 g SO_2 = 0.0031 Aequ.
$Mg_2P_2O_7$ = 0.1320 g = 0.0368 g P = 0.0035 Aequ.

Daraus folgt:

61.08 % Cl
26.69 % SO_2
9.86 % P

Auf 26.69 % SO_2 kommen entsprechend SO_2Cl_2 29.55 % Cl und auf 9.86 % P gemäss PCl_3 33.78 % Cl. In der analysierten Flüssigkeit sind demnach enthalten:

56.27 % SO_2Cl_2 und 43.64 % PCl_3

Als die Chlorierung des roten Phosphors mit reinem Sulfurylchloriddampf vorgenommen wurde, hatte die Phosphorbestimmung des anfallenden Kondensates folgendes Ergebnis:

Einwage = 0.9492 g
$Mg_2P_2O_7$ = 0.0645 g = 0.0180 g P = 0.0017 Aequ.

Daraus ergibt sich ein Gehalt von 1.89 % Phosphor bezw. von 8.36 % Phosphortrichlorid.

Rotbraunes Calciumphosphid, von der Firma Merck bezogen, konnte gleichfalls einer Behandlung mit Sulfurylchloriddampf, durch Kohlendioxyd verdünnt, nicht widerstehen. Die Chlorierungsdauer bei 250—300° betrug 6½ Stunden. Nach dem Versuch wurde das Reaktionsprodukt im Schiffchen solange unter Wasser aufbewahrt, bis die Bildung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff aufgehört hatte. In der Lösung wurde Calcium als Oxalat abgeschieden und dieses durch Glühen in Oxyd übergeführt.

Analyse der Lösung:

CaO = 0.1295 g = 0.0926 g Ca = 0.0046 Aequ.
$AgCl$ = 0.2325 g = 0.0288 g Cl = 0.0016 Aequ.
$BaSO_4$ = 0.0250 g = 0.0103 g SO_4 = 0.0002 Aequ.

Dadurch daß sich unverändertes Calciumphosphid mit Wasser nach folgender Gleichung zersetzt:

$$Ca_3P_2 + 6\,H_2O = 3\,Ca(OH)_2 + 3\,PH_3$$

und ein Teil des Calciumhydroxydes sich in Wasser löst, erklärt sich der große Ueberschuß der Calciumchloridlösung an Calcium.

Zusammenfassung.

Es wurde die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf eine Reihe von anorganischen Stoffen untersucht, und zwar erfolgte die Einwirkung nach drei verschiedenen Methoden. In den beiden ersten Verfahren wurde das Sulfurylchlorid in langsamem Strom entweder allein oder mit indifferenten Gasen verdünnt bei Zimmertemperatur oder Temperaturen von 50—450° über die aufzuschließenden Substanzen geleitet. Bei der dritten Methode wurde der zu zersetzende Stoff mit Sulfurylchlorid im Einschmelzrohr, also unter Druck, erhitzt.

1. Ueberleiten von mit Kohlendioxyd verdünntem Sulfurylchloriddampf führte sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei Temperaturen von 200—350° zur mehr oder weniger vollständigen Aufschließung der Sulfide von Kadmium, Kupfer, Quecksilber, Mangan, Nickel, Kobalt, Blei, Eisen, Zink und Natrium, sowie der Erze Zinkblende, Kupferglanz, Zinnober, Pyrit und Bleiglanz. Dabei entstanden Metallchlorid, Schwefeldioxyd und Schwefel, der erst bei 420° merklich in Schwefelchloride überging.

2. Die Chlorierung von Quecksilbersulfid durch Sulfurylchloriddampf, mit Kohlendioxyd verdünnt, führte zunächst zu einer aus Quecksilber, Chlor und Schwefel bestehenden Substanz, die bei weiterer Chlorierung in Merkurichlorid überging.

3. Ein Aufschluß der Sulfide von Kadmium und Kupfer gelang auch durch Erhitzen mit Sulfurylchlorid im Einschmelzrohr bei 210—250°.

4. Selen und Tellur gingen im Sulfurylchloridkohlensäurestrom bei 200—240° und auch bei Zimmertemperatur zunächst in Dichloride, bei längerer Einwirkung mehr und mehr in Tetrachloride über. Die Selenide von Kadmium, Kupfer und Kobalt, ferner Kadmium-, Zink- und Kupfertellurid ergaben durch Behandlung mit einem Sulfurylchloridkohlensäurestrom

sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 180—450° Metallchlorid, Schwefeldioxyd und Di- und Tetrachloride von Selen und Tellur.

5. Arsen und Antimon ließen sich bei 170—240° und auch bei Zimmertemperatur durch mit Kohlendioxyd verdünnten Sulfurylchloriddampf in Trichloride überführen. Nach der gleichen Methode gelang die Chlorierung eines Kupferarsenides mit ca. 40 % As, von Eisenarsenid mit etwa 50 % As und einer Legierung von Eisen, Blei und Antimon.

6. Gelber Phosphor wurde allein und in Mischung mit Aluminiumchlorid sowohl von reinem Sulfurylchloriddampf als auch durch einen Sulfurylchloriddampf-Kohlendioxdstrom nur ganz unbedeutend chloriert.

7. Roter Phosphor ließ sich durch reinen und auch durch mit Kohlendioxyd verdünnten Sulfurylchloriddampf leicht in Phosphortrichlorid überführen. Die Aufschließung von Calciumphosphid durch einen Sulfurylchloridkohlensäurestrom gelang bei 250—300°.

Lebenslauf

Ich wurde am 4. Februar 1902 in Hamm i. W. geboren, wo ich nach dem Besuche der evangelischen Volksschule und städtischen Oberrealschule am 1. März 1921 das Zeugnis der Reife erhielt.

Dann studierte ich bis zum Sommersemester 1925 an der Universität Münster neben Geologie und Physik insbesondere Chemie. Am 21. Mai 1923 bestand ich das anorganische und am 29. Juni 1925 das organische Verbandsexamen.

Vom 1. Oktober 1925 bis zum 30. September 1927 war ich in den Betriebslaboratorien der Zechen Radbod bei Hamm i. W. und Auguste Viktoria in Hüls bei Recklinghausen tätig. Danach fertigte ich im Chemischen Institut der Universität Münster die vorliegende Arbeit an.

Ich möchte es nicht versäumen, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. Danneel für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir in reichem Maße gewährte Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.